

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

FEDERAL REPUBLIC OF GERMANY

GERMAN [SEAL] PATENT OFFICE

PATENT SPECIFICATION 1, 003,448 FRG 1,003,448
Cl. 39c 25/01
Int. Cl. C08f

Date Filed: November 12, 1952
Date the application was made known
and publication of the Auslegeschrift
[examined]: February 28, 1957

Publication of the Patent: August 28,
1958

Agrees with Auslegeschrift 1,003,448*

PROCESS FOR THE PRODUCTION OF POLYMERIZATION PRODUCTS

Patented for: W. C. Heraeus Gesellschaft mit beschränkter Haftung, Hanau/M.,
and Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt, formerly Roessler, Frankfurt/M.
Dr. Hellmut Brederbeck, Stuttgart, and Dr. Erich Bäder, Hanau/M, have been
named as inventors.

Sulfinic acids have already been proposed for the polymerization of
organic materials at relatively low temperatures. These materials show in part a
considerable effectiveness, but have the disadvantage that they are unstable.

In the older patent 927,052, it was shown that salts of sulfinic acids with
organic bases, particularly with primary and secondary amines, are characterized

* Number is illegible—Trans. note.

by a high effectiveness in the polymerization of unsaturated organic compounds and by a greater stability.

The storage capacity of these sulfinic salts, however, still leaves something to be desired.

Inorganic salts of sulfinic acids, such as alkali salts or alkaline-earth salts, are completely stable, but for many applications do not have a sufficient effect on polymerization. Thus, e.g., for a mixture of 1 part monomeric and 2 parts polymeric methyl methacrylate, as is common for the production of molded pieces in dental technology, a sufficient thorough hardening to the core does not occur at room temperature for several hours with the addition of p-toluenesulfinic acid sodium. Additions of peroxides, e.g., dibenzoyl peroxide, also do not result in a complete hardening of the material under the given conditions in suitable time periods.

It has now been found that polymerization products, particularly molded pieces, can be produced in a very short time at low temperatures from polymerizable organic compounds, preferably compounds with a double-bond terminal methylene group, if inorganic salts of sulfinic acids are used as polymerization accelerators, together with hydrohalides, particularly hydrochlorides of organic bases containing nitrogen.

The polymerization process according to the invention can be applied to the most varied polymerizable organic compounds, particularly involving compounds with a double-bond methylene group, as the materials to be polymerized, such as the following: Unsaturated hydrocarbons of aliphatic

nature, e.g., butadiene, phenylacetylene or their derivatives, e.g., chlorobutadiene, or those of aromatic nature, e.g., styrene or divinylbenzene, derivatives of vinyl alcohol, e.g., vinyl chloride, vinyl acetate and other vinyl esters or vinyl ethers; preferably acrylic acid or its substitution products, e.g., methacrylic acid or its derivatives, esters, ethers, amines or nitriles of these compounds; allyl compounds, such as diallyl diglycol carbonate or triallyl cyanurate. However, compounds may also be polymerized, in which the double bond is not found at the end of the chain, as in those listed above, but in another place, e.g., crotonic acid and its derivatives.

On the one hand, inorganic sulfinic acid salts are used as polymerization accelerators. All such salts may be used, which can be economically employed and do not result in discoloration of the polymerization products.

Practically, alkali salts, e.g., the sodium or potassium salt, and alkaline-earth salts, e.g., the magnesium salt of benzenesulfinic or p-toluenesulfinic acid, can be applied. Also, salts of aliphatic sulfinic acids, e.g., of octylsulfinic acid, may be applied as the first choice.

As a second component for the new polymerization accelerators, hydrohalides of nitrogen-containing organic bases may be used. These involve the most varied hydrohalides, particularly hydrochlorides. Hydrochlorides of aromatic or aliphatic amines have proven suitable.

Hydrochlorides of amines whose sulfinic acid salts crystallize poorly can also be used.

The two polymerization-accelerating components may be employed in different quantity ratios. However, it is generally appropriate to use the hydrohalide in a small excess relative to the stoichiometric ratio.

In general, the polymerization accelerators that can be used according to the invention are sufficient for polymerization at room temperature or slightly elevated temperature in time periods of 4 to 20 minutes. However, it may be appropriate to conduct the polymerization in the presence of polymerization catalysts containing oxygen, which are known in and of themselves, such as oxygen, air, inorganic or organic peroxycompounds. The quantity of peroxide, which can be optimally added, is very different in the individual cases and is adapted predominantly according to the type of hydrohalide used. In working with hydrochlorides of aromatic and heterocyclic bases, minimal peroxide quantities are sufficient, as they are contained in most polymer powders, without anything further.

With the use of hydrohalides of aliphatic amines, on the other hand, an addition of 0.1 to 5% peroxide is generally recommended.

In order to accelerate the polymerization still further, in addition to the accelerators according to the invention, one may also add other effective materials to the batches to be polymerized. Thus, it is appropriate to add alcohols and, in fact, both monovalent alcohols, such as are described in the older patent 942,540, as well as polyvalent alcohols to the polymerization batches.

Further, the addition of small quantities of heavy metals or their compounds, particularly salts, has proven suitable, which form the subject of the older patent 955,633 of the patent proprietor.

The most varied polymerization processes known can be employed. The process according to the invention has proven best in the case of block polymerization. In many cases, it is appropriate to conduct the polymerization in the presence of already polymerized fractions of the compound to be polymerized. One can use mixtures of powder-form polymers with liquid or dissolved monomers or partially polymerized compounds. Polymerization batches for this form of polymerization of the invention, which are particularly appropriate in the field of dental technology, are comprised of two [different] parts to be stored separately.

The liquid compound to be polymerized contains either no components of the accelerating mixture or only the hydrohalide of the organic base containing nitrogen. On the other hand, the powder-form polymer can contain both the inorganic salts of sulfinic acid as well as the hydrohalides of the organic base containing nitrogen.

Example 1

Monomeric methacrylic acid methyl ester, which contained 3% methanol, 0.0006% hydroquinone and 1 gamma Cu^{2+} per ccm, was polymerized in the presence of its polymer in the ratio of 1 ccm monomer to 2 g of polymer in the presence of different sulfinic acid salts and different hydrochlorides of organic bases containing nitrogen. The polymerization was conducted in part without an

addition, and in part with the addition of 2% benzoyl peroxide. The results can be seen from the following table, in which the polymerization time is given in minutes and the maximum temperature reached is given in °C.

Table.

Metal salt	Hydrochloride of	With peroxide		Without peroxide	
		Time, minutes	Max. temp.	Time, minutes	Max. temp
Benzenesulfinic acid sodium	Ethylaniline	—	—	5.75	56.9
Acidic sodium	Benzylmethylamine	11.0	54.9		
p-Toluenesulfinic acid sodium	Aniline	—	—	6.0	49.0
	p-Toluidine	5.0	47.5	4.5	52.2
	Ethylaniline	4.0	58.5	4.0	57.7
	Diphenylamine	—	—	4.5	49.3
	Tetrabase	—	—	7.5	41.0
(4, 4'-Tetramethyldiaminodiphenylmethane)					
	p-Aminodimethylaniline	—	—	6.75	46.8
	m-phenylenediamine	—	—	6.75	46.2
	Monomethylamine	35.0	27.1	—	—
	Monobutylamine	9.75	46.0	—	—
	Benzylamine	8.25	49.3	16.0	39.0
	Cyclohexylamine	8.75	47.5	—	—
	Dibutylamine	5.75	52.5	18.0	39.9
	Benzylmethylamine	6.5	54.0	12.5	45.9
	Triethylamine	7.75	50.6	—	—
	2-Dimethylaminothiazole	—	—	4.75	59.7
	4,5-Diethylimidazole	12.0	43.2	13.0	38.4
	Betaine	—	—	12.0	46.5
	Octylisothiurea	9.25	39.1	—	—
Octylsulfinic acid magnesium	Diphenylamine	—	—	6.0	45.5

Example 2

Monomeric vinyl acetate, which contained 3% methanol, 2.5% p-toluenesulfinic acid sodium and 2 gamma Cu^{2+} per ccm, was polymerized with hydrochlorides of different organic bases in slight excess and sulfinic acid sodium.

Instead of vinyl acetate, acrylonitrile, acrylic acid and methacrylic acid are also suitable. With the use of vinyl acetate, 3% benzoyl peroxide was also added. The initial temperature for the polymerization tests amounted to 23° each time.

The results are taken from the following table, in which the polymerization time is given in minutes and the maximum temperature achieved in °C.

Hydrochloride of	Vinyl acetate		Acrylonitrile		Acrylic acids		Methacrylic acid	
	Time in minutes	Temperature	Time in minutes	Temperature	Time in minutes	Temperature	Time in minutes	Temperature
1. Dibutylamine	4 ½'	48°	7'	46°	2 ¼'	151°	3 ½'	145°
2. Methylamine	24'	30°	9 ½'	59°	3 ½'	82°	4'	91°
3. Benzylmethylamine	3 ½'	46°	8'	59°	1 ½'	138°	3'	104°
4. 2-Dimethylamino-thiazole	7'	50°	10'	73°	2 ¼'	148°	3 ½'	96°
5. Octylisothiurea	15'	27°	6 ¾'	32°	5 ¼'	106°	6 ½'	71°
6. Betaine	23'	27°	8'	28°	2 ¾'	108°	5'	80°

PATENT CLAIMS:

1. Process for the production of polymerization products, particularly molded pieces of polymerizable organic compounds, such as compounds with a double-bond terminal methylene group, hereby characterized in that inorganic salts of sulfinic acids are used together with hydrohalides, such as

hydrochlorides of organic bases containing nitrogen, as polymerization accelerators.

2. Process according to claim 1, further characterized in that compounds of acrylic acid and its substitution products, such as acrylic acid and methacrylic acid esters, are polymerized.

3. Process according to claims 1 and 2, further characterized in that polymerization is conducted in the presence of polymerization catalysts containing oxygen, which are known in and of themselves, such as oxygen, air, inorganic or organic peroxy compounds.

4. Process according to claims 1 to 3, further characterized in that alcohols are added in order to increase the rate of polymerization.

5. Process according to claims 1 to 4, further characterized in that heavy metals or their compounds, particularly salts, are added to further increase the rate of polymerization.

6. Process according to claims 1 to 5, further characterized in that polymerization is conducted in the presence of already polymerized fractions of the compound to be polymerized.

7. Process according to claims 1 to 6, further characterized in that it is conducted with polymerization batches comprised of the liquid monomeric or partially polymerized compound, which contains, as the case may be, the halides of organic bases containing nitrogen, on the one hand, and of the powder-form polymer of the compound to be polymerized, to which are added the inorganic

salts of sulfinic acids and, as the case may be, the halides of organic bases containing nitrogen, on the other hand.

Publications taken into consideration:

German Patent Applications R 5326 IVc/39c (made known on September 18, 1952), F 3813 IVc/39c (made known on February 28, 1952), p. 13463 IVc/39c (made known on March 13, 1952).



DEUTSCHES PATENTAMT

PATENTSCHRIFT 1 003 448

DBP 1 003 448
KL. 39 c 25/01
INTERNAT. KL. C 08 f
MELDETAG: 13. NOVEMBER 1952
BEKANNTMACHUNG
DER ANMELDUNG
UND AUSGABE DER
AUSLEGESCHRIFT: 28. FEBRUAR 1957
AUSGABE DER
PATENTSCHRIFT: 28. AUGUST 1958
STIMMT ÜBEREIN MIT AUSLEGESCHRIFT
1 003 448 (H 14446 IV b / 39 a)

1

Zur Polymerisation organischer Stoffe bei vergleichsweise niederen Temperaturen hat man bereits Sulfinsäuren vorgeschlagen. Diese Stoffe zeigen zum Teil eine erhebliche Wirksamkeit, weisen aber den Nachteil auf, daß sie unbeständig sind.

In dem älteren Patent 927 052 wurde gezeigt, daß Salze der Sulfinsäuren mit organischen Basen, insbesondere mit primären und sekundären Aminen, sich durch hohe Wirksamkeit bei der Polymerisation von ungesättigten organischen Verbindungen und durch größere Beständigkeit auszeichnen.

Immerhin läßt auch die Lagerfähigkeit dieser sulfinsäuren Salze noch Wünsche offen.

Die anorganischen Salze der Sulfinsäuren, wie die Alkalisalze oder die Erdalkalisalze, sind völlig stabil, aber für manche Anwendungen nicht mit ausreichender Wirkung auf die Polymerisation. So tritt z. B. bei einem Gemisch aus 1 Teil monomerem und 2 Teilen polymerem Methylmethacrylat, wie es zur Herstellung von Formstücken in der Dentaltechnik üblich ist, bei Zusatz von p-toluolsulfinsäurem Natrium bei Zimmertemperatur während mehrerer Stunden keine genügende Durchhärtung ein. Auch Zusätze von Peroxyden, z. B. Dibenzoylperoxyd, ergeben unter den angegebenen Bedingungen in brauchbaren Fristen keine Durchhärtung des Materials.

Es wurde nun gefunden, daß man Polymerisationsprodukte, insbesondere Formstücke, aus polymerisierbaren organischen Verbindungen, vorzugsweise Verbindungen mit einer doppelt gebundenen endständigen Methylengruppe bei niedrigen Temperaturen in kürzester Zeit herstellen kann, wenn man als Polymerisationsbeschleuniger anorganische Salze von Sulfinsäuren zusammen mit Hydrohalogeniden, insbesondere Hydrochloriden stickstoffhaltiger organischer Basen, verwendet.

Das erfindungsgemäße Polymerisationsverfahren ist auf die verschiedensten polymerisierbaren organischen Verbindungen anwendbar, insbesondere kommen als zu polymerisierende Stoffe Verbindungen mit einer doppelt gebundenen Methylengruppe in Frage, wie folgende: Ungesättigte Kohlenwasserstoffe aliphatischer Natur, z. B. Butadien, Phenylacetylen oder deren Derivate, z. B. Chlorbutadien, oder solche aromatischer Natur, z. B. Styrol oder Divinylbenzol, Derivate des Vinylalkohols, z. B. Vinylchlorid, Vinylacetat und andere Vinylester oder Vinyläther; vorzugsweise Acrylsäure oder deren Substitutionsprodukte, z. B. Methacrylsäure oder deren Derivate, Ester, Äther, Amine oder Nitrile dieser Verbindungen; Allylverbindungen wie Diallyl-Diglycolcarbonat oder Triallylcyanurat. Es können aber auch Verbindungen polymerisiert werden, in denen sich die Doppelbindung nicht am Ende der Kette, wie bei den angeführten, sondern an einer anderen Stelle befindet, z. B. Crotonsäure und deren Derivate.

Verfahren zur Herstellung von Polymerisationsprodukten

Patentiert für:

W. C. Heraeus Gesellschaft mit beschränkter Haftung, Hanau/M., und Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler, Frankfurt/M.

Dr. Hellmut Brederick, Stuttgart,
und Dr. Erich Bäder, Hanau/M.,
sind als Erfinder genannt worden

2

Als Polymerisationsbeschleuniger verwendet man einerseits anorganische sulfinsäure Salze. Es kommen alle Salze in Frage, die wirtschaftlich verwendbar sind und keine Verfärbungen der Polymerisationsprodukte ergeben.

Praktisch sind in erster Linie die Alkalisalze, z. B. das Natrium- oder Kaliumsalz, und die Erdalkalisalze, z. B. das Magnesiumsalz der Benzol- oder p-Toluolsulfinsäure, anwendbar. Es können auch Salze aliphatischer Sulfinsäuren, z. B. der Octylsulfinsäure, angewandt werden.

Als zweite Komponente bei den neuen Polymerisationsbeschleunigern wendet man Hydrohalogenide stickstoffhaltiger organischer Basen an. Es kommen die verschiedensten Hydrohalogenide, insbesondere Hydrochloride, in Frage. Es haben sich die Hydrochloride von aromatischen oder aliphatischen Aminen bewährt.

Es lassen sich auch die Hydrochloride solcher Amine verwenden, deren sulfinsäure Salze schlecht kristallisieren.

Die beiden polymerisationsbeschleunigenden Komponenten können in verschiedenen Mengenverhältnissen angewandt werden. Es ist jedoch im allgemeinen zweckmäßig, das Hydrohalogenid in einem kleinen Überschuß gegenüber dem stöchiometrischen Verhältnis zu verwenden.

Im allgemeinen genügen die erfindungsgemäß zu verwendenden Polymerisationsbeschleuniger, um die Polymerisation bei Zimmertemperatur oder wenig erhöhter Temperatur in Fristen von 4 bis 20 Minuten durchzuführen. Es kann jedoch zweckmäßig sein, die Polymerisation in Gegenwart von an sich bekannten sauerstoff-

haltigen Polymerisationskatalysatoren, wie Sauerstoff, Luft, anorganischen oder organischen Peroxyverbindungen durchzuführen. Die Peroxydmenge, die man am besten zusetzt, ist in den einzelnen Fällen außerordentlich verschieden und richtet sich vorwiegend nach der Art des verwendeten Hydrohalogenids. Beim Arbeiten mit Hydrochloriden aromatischer und heterocyclischer Basen genügt bereits die kleinste Peroxydmenge, wie sie in den meisten Polymerpulvern ohnehin enthalten ist.

Bei Verwendung der Hydrohalogenide aliphatischer Amine empfiehlt sich dagegen im allgemeinen ein Zuschlag von 0,1 bis 5% Peroxyd.

Um die Polymerisation noch weiter zu begünstigen, kann man den zu polymerisierenden Ansätzen außer den erfindungsgemäßen Beschleunigern weitere wirksame Stoffe aussetzen. So ist es zweckmäßig, den Polymerisationsansätzen Alkohole und zwar sowohl einwertige Alkohole, wie in dem älteren Patent 942 540 beschrieben, als auch mehrwertige Alkohole zuzusetzen.

Weiterhin hat sich der Zusatz von geringen Mengen Schwermetallen oder deren Verbindungen, insbesondere Salze bewährt, der den Gegenstand des älteren Patents 955 633 der Patentinhaberinnen bildet.

Es können die verschiedensten bekannten Polymerisationsverfahren angewandt werden. Am besten hat sich das erfindungsgemäße Verfahren bei der Blockpolymerisation bewährt. In vielen Fällen ist es zweckmäßig, die Polymerisation in Gegenwart von bereits polymerisierten Anteilen der zu polymerisierenden Verbindung durch-

zuführen. Hierbei kann man Gemische von pulverförmigen Polymeren mit flüssigen oder gelösten Monomeren oder teilweise polymerisierten Verbindungen verwenden. Polymerisationsansätze für diese Erfindungsform der Polymerisation, wie sie insbesondere auf dem Gebiet der Dentaltechnik zweckmäßig sind, bestehen aus zwei getrennt aufzubewahrenden Teilen.

Die flüssige zu polymerisierende Verbindung enthält entweder keine Komponente der beschleunigenden Mischung oder nur das Hydrohalogenid der organischen stickstoffhaltigen Base. Das pulverförmige Polymerisat hingegen kann sowohl die anorganischen Salze der Sulfinsäure als auch die Hydrohalogenide der organischen stickstoffhaltigen Base enthalten.

Beispiel 1

Monomerer Methacrylsäuremethylester, der 3% Methanol, 0,0006% Hydrochinon und 1 Gamma Cu⁺⁺ pro ccm enthielt, wurde in Gegenwart seines Polymerisats im Verhältnis 1 ccm Monomeres auf 2 g Polymeres in Gegenwart verschiedener sulfinsaurer Salze und verschiedener Hydrochloride organischer stickstoffhaltiger Basen polymerisiert. Die Polymerisation wurde zum Teil ohne Zusatz, zum Teil unter Zusatz von 2% Benzoylperoxyd durchgeführt. Die Ergebnisse gehen aus folgender Tabelle hervor, in der mit Zt. die Polymerisationsdauer in Minuten und mit Max. das erreichte Temperaturmaximum in °C angegeben sind.

Metallsalz	Hydrochloride aus	Mit Peroxyd		Ohne Peroxyd	
		Zt.	Max.	Zt.	Max.
Benzolsulfinsaures Natrium saures Natrium p-Toluolsulfinsaures Natrium	Äthylanilin	—	—	5,75	56,9
	Benzyl-methyl-amin	11,0	54,9	—	—
	Anilin	—	—	6,0	49,0
	p-Toluidin	5,0	47,5	4,5	52,2
	Äthylanilin	4,0	58,5	4,0	57,7
	Diphenylamin	—	—	4,5	49,3
	Tetabase	—	—	7,5	41,0
	(4, 4'-Tetramethyldiaminodiphenylmethan)	—	—	—	—
	p-Aminodimethylanilin	—	—	6,75	46,8
	m-Phenylendiamin	—	—	6,75	46,2
(4, 4'-Tetramethyldiaminodiphenylmethan)	Monomethylamin	35,0	27,1	—	—
	Monobutylamin	9,75	46,0	—	—
	Benzylamin	8,25	49,3	16,0	39,0
	Cyclohexylamin	8,75	47,5	—	—
	Dibutylamin	5,75	52,5	18,0	39,9
	Benzyl-methylamin	6,5	54,0	12,5	45,9
	Triäthylamin	7,75	50,6	—	—
	2-Dimethylaminothiazol	—	—	4,75	59,7
	4, 5-Diäthylimidazol	12,0	43,2	13,0	38,4
	Betain	—	—	12,0	46,5
	Octylisothioharnstoff	9,25	39,1	—	—
	Diphenylamin	—	—	6,0	45,5
	Octylsulfinsaures Magnesium	—	—	—	—

Beispiel 2

Monomeres Vinylacetat, das 3% Methanol, 2,5% p-toluol-sulfinsaures Natrium und 2 Gamma Cu⁺⁺ pro ccm enthielt, wurde mit Hydrochloriden verschiedener organischer Basen in gelindem Überschuß und sulfinsauerm Natrium polymerisiert.

An Stelle von Vinylacetat ist auch Acrylnitril, Acrylsäure und Methacrylsäure geeignet. Bei Verwendung von Vinylacetat wurden zusätzlich noch 3% Benzoylperoxyd zugesetzt. Die Ausgangstemperatur für die Polymerisationsversuche betrug jeweils 23°.

Die Ergebnisse sind aus der nachfolgenden Tabelle zu entnehmen, in der die Polymerisationsdauer in Minuten

und das erreichte Temperaturmaximum in ° C angegeben ist.

Hydrochlorid aus	Vinylacetat		Acrylnitril		Acrylsäure		Methacrylsäure	
	Zeit in Minuten	Tempe- ratur	Zeit in Minuten	Tempe- ratur	Zeit in Minuten	Tempe- ratur	Zeit in Minuten	Tempe- ratur
1. Dibutylamin	4 1/2'	48°	7'	46°	2 1/4'	151°	3 1/2'	145°
2. Methylamin ..	24'	30°	9 1/2'	59°	3 1/2'	82°	4'	91°
3. Benzyl- methylamin ..	3 1/2'	46°	8'	59°	1 1/2'	138°	3'	104°
4. 2-Dimethyl- amino-thiazol	7'	50°	10'	73°	2 1/4'	148°	3 1/2'	96°
5. Octylisothio- harustoff	15'	27°	6 3/4'	32°	5 1/4'	106°	6 1/2'	71°
6. Betain	23'	27°	6'	28°	2 3/4'	108°	5'	80°

PATENTANSPRUCHE:

1. Verfahren zur Herstellung von Polymerisations-
produkten, insbesondere Formstücken aus polymeri-
sierbaren organischen Verbindungen, wie Verbind-
ungen mit einer doppelt gebundenen endständigen
Methylengruppe, dadurch gekennzeichnet, daß man
als Polymerisationsbeschleuniger anorganische Salze
von Sulfinsäuren zusammen mit Hydrohalogeniden,
wie Hydrochloriden stickstoffhaltiger organischer
Basen verwendet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekenn-
zeichnet, daß Verbindungen der Acrylsäure und deren
Substitutionsprodukte, wie Acrylsäure- bzw. Meth-
acrylsäureester, polymerisiert werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch ge-
kennzeichnet, daß die Polymerisation in Gegenwart
von an sich bekannten sauerstoffhaltigen Poly-
merisationskatalysatoren, wie Sauerstoff, Luft, an-
organischen oder organischen Per-Verbindungen,
durchgeführt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch
gekennzeichnet, daß zur Erhöhung der Poly-
merisationsgeschwindigkeit Alkohole zugesetzt
werden.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch ge-

kennzeichnet, daß zur weiteren Erhöhung der Poly-
merisationsgeschwindigkeit Schwermetalle oder deren
Verbindungen, insbesondere Salze, zugesetzt
werden.

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch ge-
kennzeichnet, daß die Polymerisation in Gegenwart
von bereits polymerisierten Anteilen der zu poly-
merisierenden Verbindung durchgeführt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch ge-
kennzeichnet, daß es durchgeführt wird mit Poly-
merisationsansätzen, bestehend aus der flüssigen
monomeren oder teilweise polymerisierten Verbindung,
die gegebenenfalls die Halogenide der stickstoff-
haltigen organischen Basen enthält, einerseits und
aus dem pulverförmigen Polymerisat der zu poly-
merisierenden Verbindung, dem die anorganischen
Salze der Sulfinsäuren und gegebenenfalls die Halo-
genide der stickstoffhaltigen organischen Basen zu-
gesetzt werden, andererseits.

In Betracht gezogene Druckschriften:

Deutsche Patentanmeldungen R 5326 IVc/39c (be-
kanntgemacht am 18. 9. 1952), F 3813 IVc/39c (be-
kanntgemacht am 28. 2. 1952), p 13463 IVc/39c (be-
kanntgemacht am 13. 3. 1952).